

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-098632

(43)Date of publication of application : 24.04.1991

(51)Int.Cl.

B01D 71/78  
B01D 61/36  
B01D 71/26  
C07C 7/144  
C07C 13/18  
C07C 15/04

(21)Application number : 01-234488

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.09.1989

(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKEHISA  
TSURU TOSHIKI  
NAKAO SHINICHI  
KIMURA HISAFUMI

## (54) SEPARATION MEMBRANE AND SEPARATION METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To selectively separate an organic solvent having affinity to an acrylic graft polymer by blocking up fine pores of a ultra high molecular weight polyethylene finely porous film with acrylic graft polymer.

CONSTITUTION: Methylacrylate is plasma-polymerized on a finely porous membrane of a super high molecular weight polyethylene having 0.1-50 $\mu$ m thickness, 30-95% of porosity, 0.005-1 $\mu$ m of average pore size, at least 200kg/cm<sup>2</sup> of rupture strength, and at least 5  $\times$  10<sup>5</sup> weight average molecular weight. The fine pores of the finely porous membrane are blocked up by the polymerization. Benzene is separated from an organic solvent mixture containing benzene and cyclohexane by a pervaporation method or a reverse osmosis method using the membrane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

訂正有り  
⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-98632

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月24日

B 01 D 71/78  
61/36  
71/26  
C 07 C 7/144  
13/18  
15/04

8822-4D  
8014-4D  
8822-4D

7537-4H  
7537-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 分離膜及び分離方法

⑯ 特 願 平1-234488

⑰ 出 願 平1(1989)9月8日

特許法第30条第1項適用 平成1年8月28日付日経産業新聞に掲載

⑱ 発 明 者	山 口 猛 央	埼玉県越谷市大里40-1 パークハイツ越谷545
⑱ 発 明 者	都 留 稔 了	東京都文京区千駄木3-45-13
⑱ 発 明 者	中 尾 真 一	東京都国分寺市泉町1-2-12-305
⑱ 発 明 者	木 村 尚 史	東京都練馬区石神井台1-19-9
⑲ 出 願 人	東燃石油化学株式会社	東京都中央区築地4丁目1番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 高石 橘馬	

明 細 書

1. 発明の名称

分離膜及び分離方法

2. 特許請求の範囲

(1) 厚さ 0.1~50  $\mu\text{m}$ 、空孔率30~95%、平均孔径0.005~1  $\mu\text{m}$ 、破断強度 200 kg/cm<sup>2</sup> 以上で、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜に、アクリルモノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に閉塞したことを特徴とする有機溶媒混合物用分離膜。

(2) 請求項1に記載の分離膜において、前記細孔を閉塞するグラフト重合体がポリメチルアクリレートであることを特徴とする有機溶媒混合物用分離膜。

(3) 厚さ 0.1~50  $\mu\text{m}$ 、空孔率30~95%、平均孔径0.005~1  $\mu\text{m}$ 、破断強度 200 kg/cm<sup>2</sup> 以上で、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上の超高分子

量ポリエチレンからなる微多孔膜に、アクリルモノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に閉塞してなる分離膜を用い、パーベイパレーション法又は逆浸透法によりアクリルグラフト重合体に親和性のある有機溶媒を選択的に分離することと特徴とする有機溶媒混合物の分離方法。

(4) 請求項3に記載の方法において、前記細孔を閉塞するグラフト重合体がポリメチルアクリレートであり、ベンゼンとシンクロヘキサンを含む有機溶媒混合物からベンゼンを分離することと特徴とする有機溶媒混合物の分離方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機溶媒混合物の分離膜及び分離方法に関し、特にアクリル重合体と親和性の大きな有機溶媒を、アクリル重合体と親和性の小さな有機溶媒から分離するのに好適に使用できる分離膜、

及びその分離膜を用いた分離方法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

細孔を有する膜を用いて種々の混合物を分離する膜分離法は、近年益々さかんになり、その技術は様々な分野で応用されつつある。また膜分離法における分離対象物も固体-液体混合物のみならず、液体-液体、気体-気体、気体-液体混合物と広い範囲にわたり、種々の混合物に対する分離膜及び分離技術の開発に関心が集まっている。

膜分離法による有機溶媒の分離も注目されている分野の一つであり、従来簡単な方法では分離できなかった混合物（例えば、沸点が近接していて蒸留による分離が困難な混合物、共沸混合物、熱に弱い物質を含む混合物等）を分離又は濃縮する方法として研究されている。有機溶媒の混合物の膜分離法にはパーベイパレーション法及び逆浸透法が好適である。

ところでパーベイパレーション法や逆浸透法を含めた膜分離法における分離の精度、及び効率は、膜自体の性能に依存するので、強度、耐久性、分

離選択性に優れた膜を開発することが重要であり、これまで様々な高分子膜が提案されている。

例えば特開昭50-98568号は、細孔を有する高分子重合体フィルムの細孔内表面に重合性単量体をグラフト集合させた透過膜を開示している。この透過膜は耐久性、耐熱性及び耐薬品性に優れたポリエチレン等の細孔を有する高分子重合体フィルムを基材として用い、分離対象物に親和性を有する重合性単量体を細孔内表面にグラフト重合している。しかしながらこの分離膜は、逆浸透法による水性混合物の分離には通すが、ベンゼン/シクロセキサン混合物のような有機溶媒系混合物の分離においては、その性能は十分とは言えない。

また特開昭52-122279号は、不飽和カルボン酸等に由来する酸基を含有する脂肪族オレフィン重合体からなる分離膜を開示している。この分離膜は、脂肪族オレフィン重合体等からなる膜基材の表面に、ラジカル反応、光照射又は電子線照射による架橋反応によって、不飽和カルボン酸等を重合している。この分離膜はパーベイパレーション

法に用いることができ、特に有機溶媒の混合液から不飽和化合物を比較的容易に分離することができる。しかしながら、この膜は実用的には多孔性支持体にのせて使用するなど、膜の性能はまだ十分でない。

優れた分離膜とするには、基本的に、分離する化合物との親和性を選択的に高める必要がある。しかしながら、分離膜全体を目的成分に親和性のある材質とすれば、分離膜が膨潤してしまい、可塑化効果により高い分離選択性が得られなくなる。また分離膜の機械的強度や耐久性の低下の問題も起きる。

したがって本発明の目的は、ベンゼン/シクロヘキサン混合液のような有機溶媒からなる混合物を高い選択性をもって分離することができ、かつ強度や耐久性にも優れた分離膜を提供することである。

また本発明のもう1つの目的は、有機溶媒混合物に対する選択性の高い分離方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定の空孔率及び平均孔径を有する超高分子量ポリエチレンの微多孔膜を用い、この膜の表面にアクリルモノマーをプラズマグラフト重合することにより、細孔をアクリルグラフト重合体で実質的に閉塞した分離膜とすれば、アクリルグラフト重合体に親和性を有する有機溶媒を選択的に透過し、また強度、耐久性にも優れた分離膜とすることができることを発見し、本発明を完成した。

すなわち有機溶媒混合物の分離に使用する本発明の分離膜は、厚さ  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、空孔率  $30 \sim 95\%$ 、平均孔径  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 、破断強度  $200 \text{ kg/cm}^2$  以上で、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜に、アクリルモノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に閉塞したことを特徴とする。

また、有機溶媒混合物を分離する本発明の方法は、厚さ  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、空孔率  $30 \sim 95\%$ 、平均孔

径0.005 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、破断強度 200 kg/cm以上で、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜に、アクリルモノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に閉塞してなる分離膜を用い、パーベイレーション法によりアクリルグラフト重合体に親和性のある有機溶媒を選択的に分離することを特徴とする。

以下本発明を詳細に説明する。

まず本発明の分離膜について説明する。

本発明の分離膜は超高分子量ポリエチレン微多孔膜を基材とする。その材料として用いる超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体からなる結晶性の線状超高分子量ポリエチレンである。その分子量は、重量平均分子量が  $5 \times 10^5$  以上、好ましくは  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  である。超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は得られる分離膜の機械的強度に影響する。重量平均分子量が  $5 \times 10^5$  未満では極薄で高強度の分

離膜が得られない。一方、重量平均分子量の上限は特に限定されないが、重量平均分子量が  $1 \times 10^7$  を超えると延伸加工による薄膜化が難しいので好ましくない。

超高分子量ポリエチレン微多孔膜として、また超高分子量ポリエチレンに、他の比較的低分子量のポリエチレンを配合したものをを用いることができる。この場合、重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリエチレン組成物からなるものが好ましい。

上記ポリエチレン組成物の重量平均分子量/数平均分子量は、10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子

量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

この超高分子量ポリエチレンのポリエチレン組成物中における含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリエチレンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると、目的とするポリエチレン溶液の高濃度化の達成が困難となる。

またポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、重量平均分子量が、 $7 \times 10^5$  未満のものであるが、分子量の下限とし

ては  $1 \times 10^4$  以上のものが好ましい。重量平均分子量が  $1 \times 10^4$  未満のポリエチレンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上  $7 \times 10^5$  未満のポリエチレンを超高分子量ポリエチレンに配合するのが好ましい。

このようなポリエチレンとしては、前述の超高分子量ポリエチレンと同種のもので挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

なお、上記超高分子量ポリエチレン微多孔膜には、単独の場合又は組成物の場合のいずれにおいても、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

次に、超高分子量ポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。

まず超高分子量ポリエチレン単独からなる微多孔膜の場合は、例えば特開昭60-242035号に記載の方法で製造することができる。

次に、超高分子量ポリエチレンに比較的低分子量のポリエチレンを配合してなるポリエチレン組成物からなる微多孔膜の場合、以下の方法により製造することができる。

まず、上述のポリエチレン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、高濃度溶液を調製する。この溶媒としては、ポリエチレン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されず、上記特開昭60-242035号に記載のものと同一でよい。加熱溶解は、ポリエチレン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、140～250℃の範囲が好ましい。また、ポリエチレン組成物溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

次にこのポリエチレン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用

いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押出し成形時には140～250℃に加熱される。この押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。

次に、このゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、上記と同様に、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリエチレン組成物の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、90～140℃、より好ましくは、100～130℃の範囲である。

このようにして得られる本発明の分離膜の基材

となる超高分子量ポリエチレン微多孔膜の厚さは、0.1～50μm、好ましくは0.2～25μmである。厚さが0.1μm未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方50μmを超える場合は、厚すぎて透過性能を低下させ、好ましくない。

微多孔膜の空孔率は30～95%、好ましくは50～90%の範囲である。空孔率が30%未満では分離目的物の透過性が不十分でなり、一方95%を超えると膜の機械的強度が小さくなり実用性に劣る。

平均孔径は0.005～1μmの範囲内にある。平均孔径が0.005μm未満であると、分離の目的物の透過性が不十分となり、また平均孔径が1μmを超えると分離性能が低下する。

さらに、破断強度を200kg/cm以上とすることで、アクリレートグラフト重合体に溶媒が溶解した際の膨潤に対する耐変形性が十分となる。

本発明の分離膜では、上述した超高分子量ポリエチレン微多孔膜の少なくとも細孔内表面に、アクリルモノマーがグラフト重合されており、アクリル重合体が実質的に細孔を閉塞した構造を有する。

アクリルモノマーのグラフト重合は、後述するようにプラズマグラフト重合により行なう。アクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらのエステルを使用することができ、分離目的物により適宜選択する。

ベンゼン/シクロヘキサン混合物の分離膜とする場合には、メチルアクリレートグラフト重合する。ポリメチルアクリレートはベンゼンに対して親和性を有し、ベンゼンが溶解することにより膨潤しようとするが、超高分子量ポリエチレン微多孔膜により変形が抑えられるため、親和性を有さないシクロヘキサンの可塑化効果による溶解拡散は抑制される。そのため、ベンゼンだけが細孔を通過することになり、分離膜は、ベンゼン/シクロヘキサン混合物からベンゼンを選択的に通過することになる。なお細孔内では、ポリメチルアクリレートのベンゼンによる膨潤は抑えられ、膜全体もほとんど変形せず、膜強度の低下は生じない。

アクリルモノマーを微多孔膜の細孔内表面にグラフト重合させるには、プラズマグラフト重合法を用いる。プラズマグラフト重合法では、超高分子量ポリエチレン製微多孔膜にプラズマを照射して、ラジカルを生成させた後に、アクリルモノマーを微多孔膜に接触させグラフト重合する。プラズマグラフト重合としては、気相重合法及び液相重合法があるが、アクリルモノマーをグラフト重合させるには液相重合法が好ましい。このようにグラフト重合されるアクリルモノマーでなく、基材となる微多孔膜にラジカルを生成してグラフト重合することにより、細孔内表面にまでアクリルモノマーをグラフト重合することができる。またその際生成したホモポリマーは溶媒により洗い流す。なお超高分子量ポリエチレン微多孔膜の細孔内表面以外の表面にもグラフト重合体が生成されるが、これは実質的な透過性に影響を与えるため、極力少なくすることが望ましい。

第1図(a)、(b-1)及び(b-2)は、超高分子量ポリエチレン微多孔膜1にアクリルモノマーをプラ

ズマグラフト重合して、本発明の分離膜とする工程を概念的に示す断面図である。超高分子量ポリエチレン微多孔膜1は、膜を貫通する細孔2を多数有している。この微多孔膜にプラズマグラフト重合を行い、アクリルモノマーをその表面にグラフト重合させる。グラフト重合したアクリル重合体3は、微多孔膜の膜表面部のみならず、細孔内表面にも形成される。(b-1)は細孔がグラフト重合体3により実質的に充填された膜の一態様を示している。また(b-2)はグラフト重合体3が微多孔膜の一方の面に形成されている。ここでグラフト重合体3は細孔内の一部分にまで形成されており、細孔2を閉塞している。本発明の分離膜はこの両者のどちらの構造をとっていてもよい。

なおプラズマグラフト重合の過程で副生されたホモポリマーは、トルエン等の溶剤を用いて完全に洗い流し、グラフト重合体のみを超高分子量ポリエチレン微多孔膜の表面上(細孔内表面及び膜表面)に残す。

プラズマグラフト重合は、具体的には以下の工

程からなる。

(a)  $10^{-2}$ ~10abarの圧力となるアルゴン、ヘリウム、窒素、空気等のガスの存在下で、通常周波数10~30MHz、出力1~1000Wで、1~1000秒のプラズマ処理を、微多孔膜に対して行う。

(b) プラズマ処理を施した微多孔膜を1~10重量%のアクリルモノマーを無機又は有機溶媒に溶解又はけん濁させた溶液中、特に水溶液中に浸漬し、窒素ガス、アルゴンガス等をバブリングしながら、20~100℃で、1~60分間グラフト重合反応を行う。

(c) 得られた微多孔膜をトルエン、キシレン等で1時間程度洗浄し、乾燥させる。

以上に示したプラズマグラフト重合法により、微多孔膜の細孔をアクリルグラフト重合体で実質的に閉塞した目的の分離膜を得ることができる。プラズマグラフト重合は超高分子量ポリエチレン微多孔膜の表面部だけで起こるので、膜基材を劣化させることはない。またグラフト重合体は化学

的に膜基材に結合しているため、経時変化を起こすこともない。

本発明の分離膜では、膜基材である超高分子量ポリエチレン微多孔膜の細孔を、アクリルグラフト重合体で実質的に閉塞していることが必要である。細孔を閉塞したアクリルグラフト重合体は有機溶媒混合物の特定の成分を選択的に取り込み、それを膜の反対側まで透過させる。超高分子量ポリエチレン微多孔膜の空孔率が高いので、細孔内のアクリルグラフト重合体を透過する(分離される)物質の量も多くなり、効率のよい分離をすることができる。また超高分子量ポリエチレン微多孔膜によりアクリルグラフト重合体の膨潤が抑えられるので、膜全体としての強度が低下することもない。

次に、上述した本発明の分離膜を用いた分離方法について説明する。

本発明の方法では、これまでに詳述した本発明の分離膜を用いて、パーベイレーション法あるいは逆浸透法により有機溶媒混合物の分離を行う。

本発明の方法におけるパーベイパレーション法あるいは逆浸透法は、本発明の分離膜を用いること以外は基本的には公知のパーベイパレーションあるいは逆浸透法と同様であり、本発明の分離膜を隔てて1次側に分離対象となる混合液体を供給し、2次側を低圧側とし、混合液体の1成分を気体あるいは液体として2次側に取り出す。分離膜としてメチルアクリレートグラフト重合した超高分子量ポリエチレン微多孔膜を用い、例えばベンゼン/シクロヘキサン混合物の分離を行うと、2次側にはベンゼンが気体あるいは液体として取り出される。

本発明の分離方法での適用温度範囲は、通常0～120℃で、好ましくは10～100℃とする。120℃を超える温度では超高分子量ポリエチレン微多孔膜の耐熱性が不十分となって膜形状の保持に問題が生じ、また0℃未満では、単位膜面積、膜厚及び時間当たりの通過量が少なくなって好ましくない。

また本発明の分離方法に適用できる圧力範囲は、200 kg/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは100 kg/cm<sup>2</sup>以下であ

る。200 kg/cm<sup>2</sup>を超える圧力では超高分子量ポリエチレン微多孔膜の形状保持が困難となる。

本発明の方法で分離できる有機液体混合物としては、ポリアクリル酸エステルを溶解する溶媒であるベンゼン、トルエン、塩素化炭化水素、テトラヒドロフラン、炭素数1～4の脂肪族アルコールなどと、ポリアクリル酸エステルを溶解しない非溶媒である脂肪族系炭化水素、四塩化炭素、脂肪族系アルコール（炭素数5以上）、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフラールなどの混合があり、具体的には、上記したベンゼン/シクロヘキサン以外に、ベンゼン/n-ヘキサン、ベンゼン/n-ヘプタン、トルエン/シクロヘキサン、トルエン/メチルシクロヘキサン、ヘキサン/ヘプタン、トルエン/ベンゼン、ベンゼン/水等が挙げられる。またこれらの混合物は、上記のような二成分系ばかりでなく、三成分系以上の多成分系であっても良い。

#### 【実施例】

本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細

に説明する。

#### 実施例 1

重量平均分子量 $25 \times 10^5$ 、膜厚10  $\mu\text{m}$ 、空孔率10%、平均孔径0.02  $\mu\text{m}$ 、破断強度4700 kg/cm<sup>2</sup>の超高分子量ポリエチレン微多孔膜（東燃石油化学調製）に、プラズマ重合装置（サムコ調製）を用いてプラズマを照射した。このときのプラズマ処理の条件を第1表に示す。

第 1 表

高 周 波 出 力	10 W
プラズマ照射時間	60 秒
雰 囲 気	アルゴン
雰 囲 気 圧	0.1 mmHg

次に、プラズマ処理を施した超高分子量ポリエチレン微多孔膜を、4重量%のメチルアクリレート本溶液中に15分間浸漬した。なお浸漬時の水溶液の温度を30℃とした。

浸漬後、超高分子量ポリエチレン微多孔膜をトルエン中で1昼夜洗浄し、室温で乾燥した。乾燥

後に膜の重量を測定し、初期の膜重量からの変化によりグラフト重合量を測定した。重合量は2.3 mg/cm<sup>2</sup>であった。

得られた膜のATRを測定し、超高分子量ポリエチレン微多孔膜上に形成された物質がポリメチルアクリレートであることを確認した。

この分離膜を用いてパーベイパレーションによりベンゼン/シクロヘキサン混合溶液の分離実験を行った。供給液（ベンゼン/シクロヘキサン混合溶液：ベンゼン濃度（重量比）0.5）の温度を25℃、40℃、50℃及び60℃として、そのときの通過流量（Q）及び分離係数（ $\alpha$ ）を求めた。結果を第2図に示す。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして、超高分子量ポリエチレン微多孔膜にメチルアクリレートをグラフト重合した分離膜を形成した。

供給液（ベンゼン/シクロヘキサン混合溶液）の温度を50℃に設定し、混合溶液中のベンゼンの濃度（重量比）を0.2～0.9として、パーベイパ



レーション法により分離実験を行った。分離膜を透過した気体中のベンゼンの重量比を求めた。結果を第3図に示す。またこのときの透過流束( $Q$ )及び分離係数( $\alpha$ )を求めた。結果を第4図に示す。

以上からわかるように、本発明の分離膜は広い濃度、及び温度範囲にわたり、ベンゼン/シクロヘキサン混合溶液からベンゼンを選択的に透過させる。特に供給液の温度が25℃の時には分離係数が14.8と極めて高い値を示す。

#### (発明の効果)

本発明の分離膜は、基材として超高分子量ポリエチレン微多孔膜を用いており、有機溶媒中に対して良好な耐膨潤性を有し、機械的強度及び耐久性にすぐれる。

また本発明の分離膜において、アクリル重合体は、微多孔膜の細孔内を実質的に閉塞しているもので、パーベイパレーション法あるいは逆浸透法を用いることにより、グラフト重合体と親和性のある有機物質を高い選択性をもって分離することが

できる。特にメチルアクリレートモノマーをグラフト重合した分離膜を用いると、ベンゼン、トルエン、塩素化炭化水素、テトラヒドロフラン等のポリアクリル酸を溶解する溶媒と、脂肪族炭化水素、四塩化炭素等のポリアクリル酸を溶解しない非溶媒との混合溶液から、選択的に溶媒を分解することができ、特にベンゼン/シクロヘキサン混合溶液から選択的にベンゼンを分離することができる。

なお、本発明の分離膜は、基材として超高分子量ポリエチレンの微多孔膜を用いているために、均一で再現性のある分離膜が容易に得られるので好ましい。

このような分離膜は、有機溶媒混合物のパーベイパレーション法あるいは逆浸透法による分離に好適に用いられ、特にベンゼン/シクロヘキサン混合物の分離に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は超高分子量ポリエチレン微多孔膜にアクリルモノマーをプラズマグラフト重合する工程

を概念的に示す模式断面図であり、(a)は超高分子量ポリエチレン微多孔膜を示し、(b-1)及び(b-2)はそれぞれグラフト重合された超高分子量ポリエチレン微多孔膜を示し、

第2図は本発明の一実施例による分離膜を用いて、パーベイパレーション法によりベンゼン/シクロヘキサン混合溶液からベンゼンを分離したときのベンゼン/シクロヘキサン混合溶液の温度と、透過流束( $Q$ )及び分離係数( $\alpha$ )との関係を示すグラフであり、

第3図は、分離対象のベンゼン/シクロヘキサン混合溶液中のベンゼンの濃度と、分離膜が透過した物質中のベンゼンの重量比との関係を示すグラフであり、

第4図は、分離対象のベンゼン/シクロヘキサン混合溶液中のベンゼンの濃度と、透過流束( $Q$ )及び分離係数( $\alpha$ )との関係を示すグラフである。

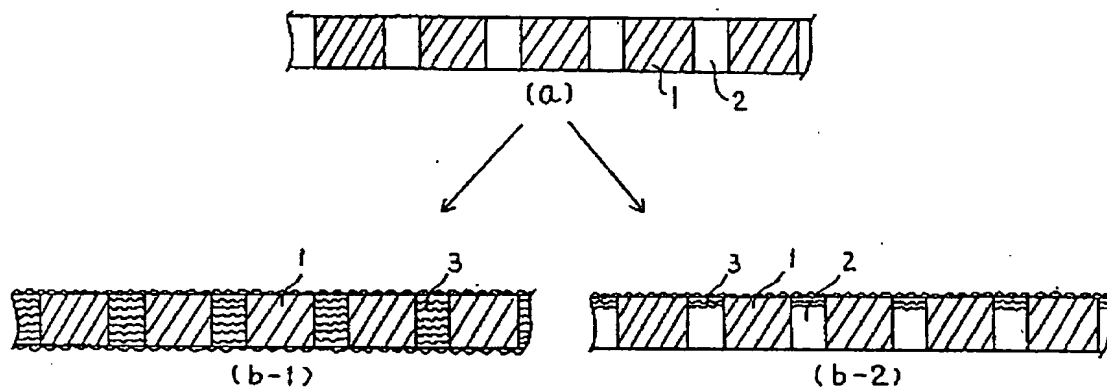
1・・・超高分子量ポリエチレン微多孔膜

2・・・細孔

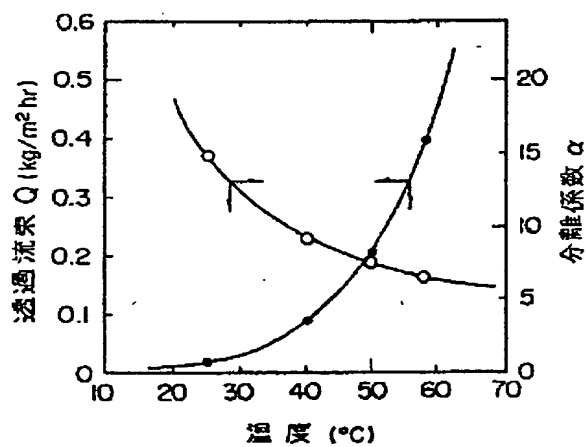
#### 3・・・グラフト重合体

出願人 東燃石油化学株式会社  
代理人 弁理士 高石 橋 馬

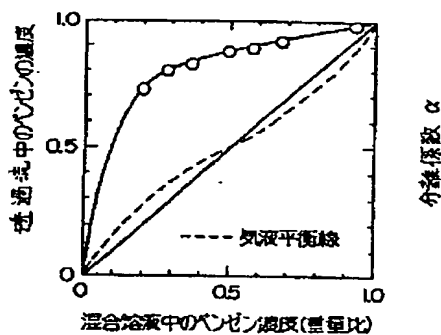
第1図



第2図



第3図



第4図

